

14.11.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

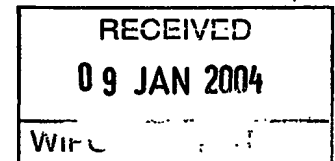
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年11月25日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-341331
[ST. 10/C]: [JP2002-341331]

出 願 人
Applicant(s): クラリアント ジャパン 株式会社

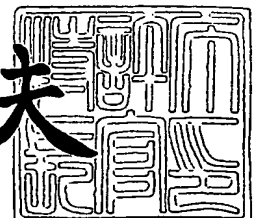


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 K02023

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本駒込 2 丁目 2 8 番 8 号 文京グリーンコ
ート センターオフィス 9 階 クラリアント ジャパン
株式会社内

【氏名】 渡部 順一郎

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ
パン 株式会社内

【氏名】 武田 貴志

【特許出願人】

【識別番号】 397040605

【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108350

【弁理士】

【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

【識別番号】 100091948

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 武男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715406

【プルーフの要否】 要

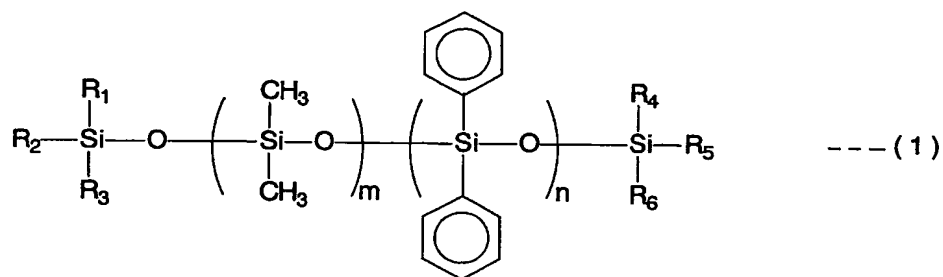
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂組成物塗布性向上剤及びそれを含有する感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表されるポリ (ジメチルシロキサーンジフェニルシロキサン) 共重合体シリコンオイルからなる感光性樹脂組成物塗布性向上剤。

【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、各々独立して、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1～4 のアルキル基またはアリール基を表し、 m は 1～40、 n は 1～40 の整数を示す。)

【請求項 2】 アルカリ可溶性樹脂及び感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、該感光性樹脂組成物が請求項 1 の一般式 (1) で表されるポリ (ジメチルシロキサーンジフェニルシロキサン) 共重合体シリコンオイルを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 2 記載の感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂であり、感光剤がキノンジアジド基を含む化合物であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物塗布性向上剤及び該感光性樹脂組成物塗布性向上剤を含有する感光性樹脂組成物に関し、さらに具体的には、フラット・パネル・

ディスプレイ（F P D）製造などに使用される大型基板上にアルカリ可溶性樹脂及び感光剤などからなる感光性樹脂組成物を塗布した際に、微少な膜厚差によりフォトリソ膜に発生するウロコ状のムラを解消することができると共に、基板端部のフォトリソ膜の盛り上がりも低減することができる感光性樹脂組成物塗布性向上剤及びそれを含有する感光性樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体集積回路素子、カラーフィルター、液晶表示素子等の製造においては、従来微細加工を行なうためにリソグラフィー技術が用いられており、近年ではサブミクロンあるいはさらにクォーターミクロンオーダーでの微細加工を可能にする技術の開発が進められている。このようなリソグラフィー技術においては、基板上に必要な応じ反射防止膜が形成された後、ポジ型あるいはネガ型の感光性樹脂組成物が塗布され、加熱処理（プリバーク）されてフォトリソ膜が形成される。

【0 0 0 3】

その後、このフォトリソ膜は紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の各種放射線によりパターン露光された後現像されて、レジストパターンが形成される。感光性樹脂組成物の塗布方法としては、スピコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、ドクターコート法、浸漬塗布法など種々の方法が知られている。例えば半導体集積回路素子の製造においては、レジスト素材としてポジ型の感光性樹脂組成物が、また塗布方法としてはスピコート法が多く用いられている。一方、液晶表示素子などのF P Dの製造においてもレジスト材料としてはポジ型の感光性樹脂組成物が多く用いられている。

【0 0 0 4】

また近年のF P D製造においては、大きさが1 1 0 0 mm×1 2 5 0 mmなどの大型基板が使用され、さらに高精細化も要求されてきている。従来から特に大型基板上に感光性樹脂組成物を塗布した際に塗布面の微少な膜厚差によって塗膜にウロコ状のムラ（ウロコムラ）が発生するという問題があり、これがレジストパターン線幅のばらつきを生む原因となり、結果としてディスプレイ上で表示ム

ラの発生するという問題があった。これまで、このウロコムラを解消するために改良が試みられてきた（例えば、特許文献1、2参照）が、ウロコムラが解消すると、その一方で塗布時に基板端部の盛り上がり（ビード）が発生するという別の問題が起こるのが常であり、更なる塗布性の改良が求められているのが現状である。

【0005】

【特許文献1】

特開平5-181266号公報（1、2、8、10頁）

【特許文献2】

特開平9-5988号公報（1、2、6頁）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記のごとき従来より問題となっている問題を解決するための添加剤及びそれを含有する優れた塗布性を有する感光性樹脂組成物、具体的には大型基板上に塗布した際にもウロコムラが発生しにくく、かつ同時に塗布時基板端部に発生するビードの形成を低減することのできる感光性樹脂組成物塗布性向上剤、及びそれを含有する感光性樹脂組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

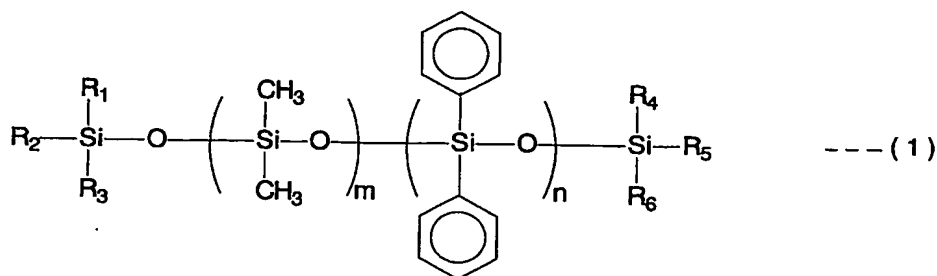
本発明者らは、鋭意研究、検討を重ねた結果、従来は、レジスト塗布時に基板上に発生するウロコムラ解消と基板端部のビードの形成の問題を同時に解決することは困難であったが、下記一般式（1）で表される特定のシリコンオイルを感光性樹脂組成物に含有させることにより、ウロコムラの解消とビード形成の問題を同時に解決することができることを見出して、本発明を成したものである。

【0008】

すなわち、本発明は、下記一般式（1）で表されるポリ（ジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン）共重合体シリコンオイル（以下、「メチルフェニルシリコンオイル」という。）からなる感光性樹脂組成物塗布性向上剤に関する。

【0009】

【化2】



【0010】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、各々独立して、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～4のアルキル基またはアリール基を表し、 m は1～40、 n は1～40の整数を示す。)

【0011】

また、本発明は、上記一般式(1)で表されるメチルフェニルシロキサンシリコーンオイルを含有することを特徴とするアルカリ可溶性樹脂及び感光剤を含有する感光性樹脂組成物に関する。

【0012】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のメチルフェニルシリコーンオイルからなる感光性樹脂組成物塗布性向上剤としては、前記一般式(1)で表されるものであれば特に制限はない。式中、炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基が好ましく、またアリール基としては、フェニル基が好ましい。これら一般式(1)で表されるメチルフェニルシリコーンオイルは、公知の製造法にしたがって製造することができ、市販品としては、例えば信越化学工業(株)製のシリコーンオイルKF-53を挙げることができる。本発明に係るメチルフェニルシリコーンオイルからなる感光性樹脂組成物塗布性向上剤は、感光性樹脂組成物の表面張力を下げてシリコン等の基板との濡れ性を改善するのに寄与しているものと考えられる。

【0013】

本発明の感光性樹脂組成物塗布性向上剤の添加量は、通常、感光性樹脂組成物

の全固形分に対して50～5,000ppm、好ましくは、2,000～4,000ppmである。感光性樹脂組成物塗布性向上剤の添加量が50ppmより少ないと、塗布性向上効果が発揮されず、他方添加量が5,000ppmより多いとシリコンオイルそのものに起因すると思われる塗布欠陥が起こり、またビード幅が大きくなるという問題が発生する。

【0014】

本発明の感光性樹脂組成物のアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、フェノール性水酸基を有するビニル重合体、カルボキシル基を有するビニル重合体などが挙げられ、ノボラック樹脂が好ましいものである。アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール類の少なくとも1種とホルムアルデヒドなどのアルデヒド類とを重縮合することによって得られるノボラック型のフェノール樹脂である。

【0015】

このアルカリ可溶性ノボラック樹脂を製造するために用いられるフェノール類としては、例えばo-クレゾール、p-クレゾール及びm-クレゾールなどのクレゾール類；3,5-キシレノール、2,5-キシレノール、2,3-キシレノール、3,4-キシレノールなどのキシレノール類；2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノールなどのトリメチルフェノール類；2-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノールなどのtert-ブチルフェノール類；2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、2,3-ジメトキシフェノール、2,5-ジメトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノールなどのメトキシフェノール類；2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、3,5-ジエチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノール、3,4,5-トリエチルフェノールなどのエチルフェノール類；o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノールなどのクロロフェノール類；レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノールなどの

レゾルシノール類；5-メチルカテコールなどのカテコール類；5-メチルピロガロールなどのピロガロール類；ビスフェノールA、B、C、D、E、Fなどのビスフェノール類；2, 6-ジメチロール-p-クレゾールなどのメチロール化クレゾール類； α -ナフトール、 β -ナフトールなどのナフトール類などを挙げることができる。これらは、単独でまたは複数種の混合物として用いられる。

【0016】

また、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドの他、サリチルアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数種の混合物として用いられる。

【0017】

アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、低分子量成分を分別除去したものであっても、低分子量成分を分別除去しないものであってもよい。ノボラック樹脂の低分子量成分を分別除去する方法としては、例えば、異なる溶解性を有する2種の溶剤中でノボラック樹脂を分別する液-液分別法や、低分子量成分を遠心分離により除去する方法等を挙げることができる。

【0018】

また、感光剤としては、キノンジアジド基を含む感光剤が代表的なものとして挙げられる。キノンジアジド基を含む感光剤としては、従来キノンジアジド-ノボラック系レジストで用いられている公知の感光剤のいずれのものをも用いることができる。このような感光剤としては、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリド等のキノンジアジドスルホン酸ハライドと、これら酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られた化合物が好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等があげられるが、特に水酸基が好適である。酸ハライドと縮合可能な水酸基を含む化合物としては、例えばヒドロキノン、レゾルシン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'

ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'ーペンタヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、ビス(2, 4ージヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4ートリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4ージヒドロキシフェニル)プロパン等のヒドロキシフェニルアルカン類、4, 4', 3'', 4''ーテトラヒドロキシー3, 5, 3', 5'ーテトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2'', 3'', 4''ーペンタヒドロキシー3, 5, 3', 5'ーテトラメチルトリフェニルメタン等のヒドロキシトリフェニルメタン類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組合わせて用いてもよい。キノンジアジド基を含む感光剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常5～50重量部、好ましくは10～40重量部である。

【0019】

本発明の感光性樹脂組成物の溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2ーヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N, Nージメチルアセトアミド、Nーメチルピロリドン等のアミド類、γーブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

【0020】

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸

、アルキル酸、ポリヒドロキシシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、t-ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が挙げられる。

【0021】

本発明の感光性樹脂組成物は、上記アルカリ可溶性樹脂、感光剤、メチルフェニルシロキサンシリコンオイル及び更に必要であれば他の添加剤を所定量溶剤に溶解し、必要に応じフィルターでろ過して製造される。こうして製造された感光性樹脂組成物は、半導体集積回路素子、カラーフィルター、液晶表示素子等のFPDなどの製造のため基板上に塗布される。本発明の感光性樹脂組成物が塗布される基板としては、ガラス基板、シリコン基板など任意の基板が挙げられ、その大きさも任意の大きさであってよい。またこれら基板は、クロム膜、酸化ケイ素膜などの被膜が形成されたものであってよい。感光性樹脂組成物の基板への塗布は、例えば、スピスコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、ドクターコート法、浸漬塗布法など従来知られた何れの方法であってもよい。感光性樹脂組成物は基板に塗布された後プリベークされて、フォトレジスト膜が形成される。次いでフォトレジスト膜を従来公知あるいは周知の方法により露光、現像することにより、線幅のバラツキがなく、かつ形状の良好なレジストパターンが形成される。

【0022】

上記現像の際に用いられる現像剤としては、従来知感光性樹脂組成物の現像に用いられている任意の現像剤を用いることができる。好ましい現像剤としては、水酸化テトラアルキルアンモニウム、コリン、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属メタ珪酸塩（水和物）、アルカリ金属リン酸塩（水和物）、アンモニア水、アルキルアミン、アルカノールアミン、複素環式アミンなどのアルカリ性化合物の水溶液であるアルカリ現像液が挙げられ、特に好ましいアルカリ現像液は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液である。これらアルカリ現像液には、必要に応じ更にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶剤、あるいは界面活性剤が含まれていてもよい。アルカリ現像液により現像が行われた後には、通常水洗がなされる。

【0023】

【実施例】

以下に本発明を実施例をもって更に具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるべきものではない。

【0024】

実施例 1

重量平均分子量がポリスチレン換算で15,000のノボラック樹脂100重量部に対し、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドとのエステル化物25重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、更にKF-53（信越化学工業（株）製）を全固形分に対し2,000ppm添加して攪拌した後、0.2 μ mのフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調製した。この組成物を大きさが360mm×465mmのクロム付ガラス基板に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、1.5 μ m厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜を目視により観察し、下記評価基準に基づいてウロコムラの評価を行った。また、光学式膜厚測定機（ナノメトリクス・ジャパン（株）製ナノスペックM6500）によって基板端部より1mm刻みで膜厚を測定し、基板端部の盛り上がり幅（ビード幅）の測定を行った。結果を下記表1に示す。なお、表1中、ビード幅は基板端部に発生したビード幅を表わす。

【0025】

（ウロコムラの評価）

- ◎ : ウロコムラは観察されなかった
- : ウロコムラが一部観察された
- × : ウロコムラが多く観察された

【0026】

実施例 2

KF-53の添加量を2,000ppmに代えて3,000ppmとすることを除き実施例1と同様にして、表1の結果を得た。

【0027】

比較例 1

KF-53 に代えてフッ素系界面活性剤である FC-430 (住友スリーエム社製) を添加することを除き実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0028】

比較例 2

KF-53 に代えてシリコン系レベリング剤である KP323 (信越化学工業(株)製) を添加することを除き実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0029】

比較例 3

KF-53 を添加しないこと以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0030】

【表 1】

表 1

	ウロコムラ	ビード幅 (mm)
実施例 1	◎	7.0
実施例 2	◎	7.5
比較例 1	×	4.0
比較例 2	○	15.5
比較例 3	×	4.0

【0031】

表 1 から、本発明の塗布性向上剤を添加することにより、基板上に発生するウロコムラが解消されると共に、基板端部の盛り上がり幅も低減されることが分かる。

【0032】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、メチルフェニルシロキサンシリコンオイルを感光性樹脂組成物塗布性向上剤として用い、これを感光性樹脂組成物に添加することにより、ウロコムラがなく基板端部のビード幅の改善がなされる等、塗布

性に優れた感光性樹脂組成物を得ることができる。この結果、特に本発明の感光性樹脂組成物を用いて F P D などを製造することにより、表示ムラのない製品を得ることができるという極めて優れた効果を得ることができる。

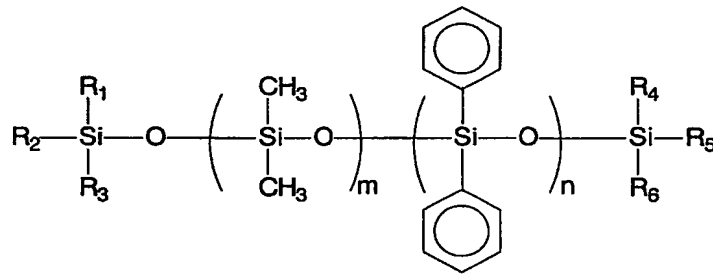
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大型基板に感光性樹脂組成物を塗布する際に発生するうろこ状の塗布ムラ及び基板端部の盛り上がり（ビード）の問題を同時に改善する。

【解決手段】 ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性樹脂及びナフトキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物に、下記一般式で表されるシリコンオイルを感光性樹脂組成物の全固形分に対して50～5,000ppm含有せしめる。

【化】



（式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は、各々独立して、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～4のアルキル基、またはアリール基を表し、mは1～40、nは1～40の整数を示す。）

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 4 1 3 3 1
受付番号	5 0 2 0 1 7 7 8 4 3 5
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 4 1 3 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 7 0 4 0 6 0 5]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 7 月 1 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県神戸市中央区港島中町六丁目 1 番地 神戸商工会議所ビル

氏 名

クラリアント ジャパン 株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 8 年 5 月 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都文京区本駒込二丁目 2 8 番 8 号 文京グリーンコート
センターオフィス 9 階

氏 名

クラリアント ジャパン 株式会社